

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-42882

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

B 4 3 K 7/02

識別記号

F I

B 4 3 K 7/02

B

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-215517

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月28日

(71) 出願人 000005957

三菱鉛筆株式会社

東京都品川区東大井5丁目23番37号

(72) 発明者 宮本 勝

神奈川県横浜市神奈川区入江2丁目5番12

号 三菱鉛筆株式会社横浜事業所内

(72) 発明者 岡 拓也

神奈川県横浜市神奈川区入江2丁目5番12

号 三菱鉛筆株式会社横浜事業所内

(72) 発明者 宮崎 茂

神奈川県横浜市神奈川区入江2丁目5番12

号 三菱鉛筆株式会社横浜事業所内

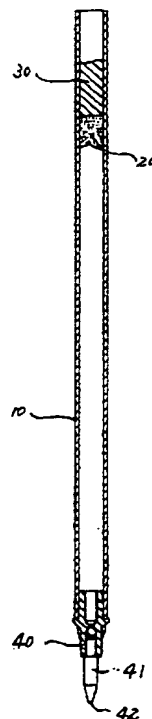
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性ボールペン用インキ追従体

(57) 【要約】

【構成】 インキ収容管に直接インキを収容する水性ボールペンにおいて、メチルヒドロジェンポリシロキサンもしくはテトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサンなどのメチルヒドロジェンシリコーン油の少なくとも一方を含有したことを特徴としたインキ追従体。更にこれを150℃以上の温度で熱処理したものや、無機微粒子増粘剤を予めメチルヒドロジェンシリコーン油を用いて熱処理したものを用いたインキ追従体も同等もしくはそれ以上の効果がある。

【効果】 本発明の水性ボールペン用インキ追従体は、メチルヒドロジェンシリコーン油を添加することによって撥水性を良くしている。これによって、界面活性剤を多量に用いるなどして、インキ追従体に悪影響を及ぼすようなインキを、より疎遠なものとして相互の干渉を減らし、水性ボールペンの経時的な安定性を高める。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 インキ収容管に直接インキを収容する水性ボールペンにおいて、メチルヒドロジェンポリシロキサンもしくはテトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサンの少なくとも一方を含む事の特徴としたインキ追従体。

【請求項2】 150℃以上に加熱処理をした請求項1のインキ追従体。

【請求項3】 シリカ、アルミナ、酸化チタンに代表される無機微粒子増粘剤と、メチルヒドロジェンポリシロキサンもしくはテトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサンの少なくとも一方が同時に存在する時に150℃以上の加熱処理をしたインキ追従体もしくはその構成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はインキ収容管内に直接収容する水性ボールペン用インキの尾端部に使用するインキ追従体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 水性ボールペンのインキの粘度は、類似の形態を持つ油性ボールペンの粘度が3Pa・sec～20Pa・secであるのに対し、50mPa・sec～3Pa・secと低いいため、ペンを上向き又は横向きに放置した場合にはインキが漏出してしまう。また、軽度な衝撃でもインキが飛散し、手や服を汚してしまう恐れがあるため、これを防止するべくインキ追従体が具備されている。

【0003】 特開昭48-40510、特開昭57-153070、特開昭57-200472、特開昭58-1772、特開昭61-57673、特開昭61-145269、特開昭61-151289、特開昭61-200187、特開昭61-268786、特開昭62-50379、特開昭62-148581、特開昭62-199492、特開昭63-6077、特開平02-248487、特開平04-202281、特開平05-270192、特開平05-270193、特開平06-200235、特開平06-220418、特開平06-247094、特開平06-264048、特開平06-328890、特開平06-336584、特開平07-61187、特開平07-173426、特開平07-214974、特開平07-214975、特開平07-242093、特開平07-266780、特開平08-2171、特開平08-11481、特開平08-58282、特開平08-72465、特開平08-90982、特開平08-108679、特開平08-142570、特開平08-183286、特開平08-300873、特開平08-300874、特開平09-11683、特開平09-76687などには、インキ収容管に直接インキを収容せしめる水性ボールペンにゲル状物もしくはゲル状物と固形物を併用する

インキ追従体を具備する事が開示されている。これらは、インキに追従しやすくする、落下時の衝撃に耐える、逆流防止効果を高める、見栄えを良くするなど、多様な目的と着眼の発明である。

【0004】 昨今、インキ収容管に直接インキを収容せしめる水性ボールペンのインク技術の進歩はめざましく、種々のエマルジョンやサスペンションを多用したインキが増えている。またボールペンには潤滑剤、保湿剤、防菌防黴剤など様々な添加物が必要だが、これらも多様化して添加物の種類も多くなってきた。界面活性剤は、これら添加剤の中でも特に多様な目的で添加される機会が多く、エマルジョンやサスペンションを多用したインキ系では添加量も非常に多い。

【0005】 水性ボールペンインキに界面活性剤の添加量が増えたことで、意外な弊害が生じている。前述のような理由及び揮発防止の意味でインキ追従体は必須のものだが、従来技術のインキ追従体の主溶剤は、鉱油類、ポリブテン類、シリコン油類が殆どである。界面活性剤の一つの機能として、油分を水中に分散する事があげられる。エマルジョン中に添加されている界面活性剤は特にこの能力が高い。即ち、今日のエマルジョンやサスペンションを多用したインキはインキ追従体の油分をインキ中に取り込もうとする働きが強く、インキ追従体の性能を著しく劣化させたり、インキ自体も本来の性能が無くなるばかりでなく、最悪の場合筆記不能に陥ることがある。

【0006】 また反対にインキ追従体中の添加物がインキ中に溶出してしまう場合がある。特開平06-200235等に見られるように、インキ追従体の構成材料は非水溶性や疎水性の材料から選ばれることが望ましいが、たとえHLBが4以下で難水溶性の界面活性剤を使っている、インキ中の添加剤の疎水基にインキ追従体中の添加剤が親和性を示すこともある。この場合も、インキ、インキ追従体双方ともに性能劣化がおきるが、インキ中に油分が浮いたりする場合はこちらの原因である場合が多い。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は水性ボールペンのインキとインキ追従体が干渉し合うことを防ぎ、インキ中の配合物に関わらず常に初期の性能を維持するインキ追従体組成物を提供することである。また、当然のこととして、インキと外気を遮断してインキの揮発を防止すること（揮発防止性）、上向き筆記した後のインキ収容管後端からのインキの漏出を防ぐ性能（漏出防止性）、インキ収容管内壁に付着する量を極小に抑さえ最後までインキ追従体の機能を維持する性能（インキ追従性）などを兼ね備えたインキ追従体を提供することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記の課

題を鋭意研究の結果、インキ追従体に強い撥水性を持たせると、水性インキとインキ追従体の親和性がより悪くなる。これによって、インキ中の界面活性剤がインキ追従体に、或いはインキ追従体中の界面活性剤がインキ中の添加物と親和する機会が減り、性能を劣化させるような干渉が無くなることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】本発明はメチルヒドロジェンポリシロキサンもしくはテトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサンを添加してインキ追従体の撥水性を高めることを特徴とする。これらは主にメチルヒドロジェンシリコーン油と呼ばれるもので、繊維や化粧品では良く用いられる撥水処理剤である。このメチルヒドロジェンシリコーン油の一般的な使い方は、目的物に付着させた後、高温処理して撥水性を付与するものである。単純に水性ボールペン用インキ追従体に当てはめると、増粘剤は微粒子シリカなどの無機粉体で、メチルヒドロジェンシリコーン油をそのままいし希釈して無機粉体を濡らし、150℃なら約25分、200℃なら約5分、250℃なら約3分熱処理するというのが通常用いられる方法である

【0010】メチルヒドロジェンシリコーン油の撥水性は添加しただけでも発揮される。また増粘剤も、前述のような微粒子シリカだけではなく、金属石鹸や粘土増粘剤、或いは有機増粘剤であっても効果がある。前述のような温度処理も行った方が効果的だが、処理しなくても十分な効果が得られる。

【0011】本発明に用いる不揮発性亦は難揮発性溶剤は、鉱物油、動植物油、エステル類、高沸点炭化水素、高級脂肪酸類、高級アルコール類、低分子ポリオレフィン、シリコーンオイル等である。具体的なものとしては、スピンドル油、ひまし油、オリーブ油、流動パラフィン、ポリブテン、ジメチルシリコーンオイル、メチル

フェニルシリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、脂肪酸変性シリコーンオイル等があげられる。これらは単独で用いられても良いし、混合して用いても良い。

【0012】増粘剤について、本来は疎水化処理を施したベントナイトやモンモリロナイト等の粘土系増粘剤、亦は表面をメチル化した微粒子シリカ等の疎水性の無機増粘剤が好ましいが、本発明は増粘剤、更に言えばインキ追従体全体を疎水化するものであるから、本発明の主旨として特に選ばない。また、界面活性剤などの添加剤も同様に、親水性・疎水性については特に指定しない。ただし、あくまで本発明は、インキとインキ追従体を疎遠にして、互いの干渉の機会を減らすことが目的であり、現実にはインキとインキ追従体は接していることに変わりはないので、増粘剤、添加剤とも、疎水性のものから選ばれた方が無難である。

【0013】本発明のインキ追従体組成物は通常、基油となる不揮発性もしくは難揮発性溶剤に増粘剤を加え、三本ロールミル、ニーダー、ボールミル、ビーズミル、バスケットミル等の分散機で混練してゲル化させることに依って得られる。本発明の必須成分であるメチルヒドロジェンシリコーン油や界面活性剤等の添加物は分散の前後、或いは加熱・冷却の前後など、適当な場面を見計らって投入する。すなわち、増粘剤に金属石鹸を用いる場合や、メチルヒドロジェンシリコーン油を熱処理する場合の工程で200℃以上にも達する加熱工程を必要とする場合は、先に基油と増粘剤でゲル化し、各々の界面活性剤の耐熱性によっても異なるが、概ね80℃以下に冷却した後に界面活性剤などを添加しなければならない。

【0014】次に実施例を持って本発明を説明する。

【0015】実施例及び比較例の評価のために水性ボールペン用インキを次に示すように調製した。

プリンテックス 25 (カーボンブラック;デグサ社商品名)	6	重量部
ジョングリル61J (スチレンアクリル酸共重合体エマルジョン;		
31%アンモニア中和水溶液;ジョンソン(株)商品名)	10	〃
アクロナールYJ-1120D (スチレンメタクリル酸共重合体;		
50%エマルジョン;三菱化学BASF(株)商品名)	10	〃
グリセリン	10	〃
リシノール酸カリウム	0.5	〃
トリエタノールアミン	1	〃
1, 2-ベンズイソチアゾリン3-オン	0.2	〃
ベンゾトリアゾール	0.2	〃
SILWET L7001 (シリコーン系界面活性剤;		
日本ユニカー(株)商品名)	0.2	〃
水	11.5	〃
以上をビーズミルで混練した後、カーボンブラックの粗大粒子を取り除き		
プロピレングリコール	20	重量部
カーボボール 940 (架橋型ポリアクリル酸;B.F.グットリッチ社商品名)	0.4	〃
水	30	〃

5

を加えて、 $40\text{ sec}^{-1}$ の時の粘度が $450\text{ mPa}\cdot\text{sec}$ 水性ボールペン用インキを得た。

【0016】試験1 経時安定性-1 (ペン体保存試験)

実施例及び比較例を50本ずつ、図1に示すボールペンに組み立てた。内径 $4.0\text{ mm}$ で半透明のポリプロピレンチューブをインキ収容管7とし、所定のインキ8と各実施例及び比較例のインキ追従体9を充填した。ペン先部には、図1と同様の形態を持つ市販のボールペン (UM-100;三菱鉛筆(株)商品名) のものと同じボールペンチップを装着した。ボールペンチップホルダー3の材質は快削ステンレス、ボール4は直径 $0.5\text{ mm}$ のタングステンカーバイトである。組上がったボールペンをペン\*

(実施例1)

ニッサンポリブテン 015N (日本油脂(株)商品名)

微粒子酸化アルミニウム (日本アエロジル(株)製)

TSF484 (メチルヒドロジェンポリシロキサン;

東芝シリコン(株)商品名)

以上の配合物を三本ロールミルで混練し、インク揮発防止体組成物を得た。

※20

(実施例2)

KF-96A-3,000 (メチルシリコン;信越化学工業(株)商品名)

アエロジル 380 (日本アエロジル(株)商品名)

KF-99P (メチルヒドロジェンポリシロキサン;

信越化学工業(株)商品名)

以上の配合物を三本ロールミルで混練し、インク揮発防止体組成物を得た。

★

(実施例3)

ポリブテンHV-15 (日本石油(株)商品名)

アエロジル 200 (日本アエロジル(株)商品名)

KF-9902 (テトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサン;

信越化学工業(株)商品名)

以上の配合物を三本ロールミルで混練してから、 $200^\circ\text{C}$ の恒温槽中に5分間放置した後、放冷してインク揮発

☆防止体組成物を得た。

【0021】

(実施例4)

ダイアナプロセスオイル MC-W90

部

ステアリン酸リチウム

をステンレスピーカー(31)に秤量し、マントルヒーターで $270^\circ\text{C}$ まで攪拌しながら加熱した。 $270^\circ\text{C}$ で10

◆分攪拌した後、約 $210^\circ\text{C}$ になったときに

TSF483 (メチルヒドロジェンポリシロキサン;

東芝シリコン(株)商品名)

部

を加え、温度が冷えきらない内にロール部の温度を $120^\circ\text{C}$ に調節した3本ロールミルで2回混練した。放冷後、プラネタリミキサー ((株)小平製作所製) にこれを60重量部とダイアナプロセスオイル MC-W90を

40重量部を秤量し、内部を $0.2$ 気圧に減圧して30分攪拌し、実施例4を得た。

【0022】

(実施例5)

KF-96H-3万 (メチルシリコン;信越化学工業(株)商品名)

部

6

\*先部が上になるようにして $50^\circ\text{C}$ の恒温槽に1ヶ月間放置した後、黙視にて油分がインク中に混入している本数を数えて点数とした。実施例及び比較例はそれぞれ50サンプルであり、0点が最も良く最低は50点である。

【0017】試験2 経時安定性-2 (経時保存後筆記試験)

試験1で評価し終えたサンプルをそのまま速度 $4.5\text{ m/sec}$ の速度で螺旋筆記した。インキがチューブ内に $1\text{ cm}$ (約 $1.3\text{ g}$ )以上残っているのに筆記できなくなったもの、及び描線が、滲む・とぎれるなど、著しい劣化が認められたペンの本数を数えて点数とした。試験1同様、0点が最も良く最低は50点である。

【0018】

94 重量部

5 "

1 "

※【0019】

96 重量部

3 "

1 "

★【0020】

95 重量部

4 "

1 "

56 重量

3 "

1 重量

37 重量

(5)

特開平11-42882

7	8	
BENTON 34	1	〃
ジグリセリンジベヘニルエーテル	1	〃
エタノール	2	〃
以上の配合物を三本ロールミルで2回混練し、ゲル状物 *して失われてしまった。		
5 Aを得た。3本ロールミル混練中にエタノールは揮発*		
ダイアナプロセスオイル MC-S32	53	重量
部		
アエロジル 200	1	〃
KF-9902 (メチルヒドロジェンポリシロキサン； 信越化学工業(株)商品名)	5	〃
以上を横型ビーズミル(ダイノール社製)でジルコニアビーズを用いて1時間攪拌しゲル状物5 Bを得た。		
ゲル状物5 A	40	重量
部		
ゲル状物5 B	60	〃
を秤量し、1時間攪拌して実施例5を得た 【0023】		
(比較例1)		
ニッサンポリブテン 015N	95	重量部
微粒子酸化アルミニウム	5	〃
以上の配合物を三本ロールミルで混練し、インク揮発防 ※【0024】		
止体組成物を得た。 ※20		
(比較例2)		
KF-96A-3,000	96	重量部
アエロジル 380	3	〃
NIKKOL SO-15		
(日光ケミカル=商品名：ソルビタネステート：HLB=3.7)	1	〃
以上の配合物を三本ロールミルで混練し、インク揮発防 ★【0025】		
止体組成物を得た。 ★		
(比較例3)		
ポリブテンHV-15 (日本石油(株)商品名)	95	重量部
アエロジル 200 (日本アエロジル(株)商品名)	4	〃
KF-96A-3,000	1	〃
以上の配合物を三本ロールミルで混練してから、200 ☆防止体組成物を得た。		
℃の恒温槽中に5分間放置した後、放冷してインク揮発 ☆ 【0026】		
(比較例4)		
ダイアナプロセスオイル MC-W90	57	重量
部		
ステアリン酸リチウム	3	〃
をステンレスビーカー(3l)に秤量し、マントルヒーター ◆部とダイアナプロセスオイル MC-W90を40重量		
で270℃まで攪拌しながら加熱した。270℃で10 部を秤量し、内部を0.2気圧に減圧して30分攪拌		
分攪拌した後、温度が冷えきらない内にロール部の温度 40 し、比較例4を得た。		
を120℃に調節した3本ロールミルで2回混練した。 【0027】		
放冷後、プラネタリミキサー(前出)にこれを60重量◆		
(比較例5)		
KF-96H-3万 (メチルシロキサン：信越化学工業(株)商品名)	37	重量
部		
BENTON 34	1	〃
ジグリセリンジベヘニルエーテル	1	〃
エタノール	2	〃
以上の配合物を三本ロールミルで2回混練し、ゲル状物 発して失われてしまった。		
10 Aを得た。3本ロールミル混練中にエタノールは揮 50		

9

ダイアナプロセスオイル MC-S32  
部

アエロジル 200

KF-96A-3,000

以上を横型ビーズミル（ダイノミル社製）でジルコニ  
ゲル状物10A

部

ゲル状物10B

を秤量し、1時間攪拌して比較例5を得た

【0028】実施例及び比較例の試験結果を表1とし  
た。

【0029】

【表1】

	試験1	試験2
実施例 1	3	0
" 2	2	0
" 3	0	0
" 4	0	0
" 5	0	0
比較例 1	50	50
" 2	50	50
" 3	32	50
" 4	10	2
" 5	4	3

【0030】実施例1と比較例1はメチルヒドロジェンシリコーン油の有無が違同配合、実施例2と比較例2はメチルヒドロジェンシリコーン油と一般界面活性剤の違いである。比較例1、比較例2を見ると非常に離油し易い配合及び製法であることがわかる。本発明のメチルヒドロジェンシリコーン油を加えただけで、画期的な性能向上があったことが認められる。実施例3と比較例3も同じ関係にある。比較例3ではメチルヒドロジェンシリコーン油を一般的なシリコーン油に置き換え

10

53 重量

1 "

5 "

40 重量

60 "

アビーズを用いて1時間攪拌しゲル状物10Bを得た。

ている。製造方法上で実施例1や実施例2と違うのは加熱処理の有無であるが、加熱処理があった方がより効果的であることがうかがえる。この傾向は実施例4でもうかがえる。比較例4と比較例5が比較例1～3より、良い結果となっているのは、増粘剤が疎水性であるためである。この場合にも本発明のメチルヒドロジェンシリコーン油の添加は効果的である。また途中の中間粘稠物を経てインキ追従体になる過程も同じであるが、最終工程での添加でなくても効果があることがわかる。実施例6及び比較例6として疎水性シリカ（アエロジルR974D；日本アエロジル社商品名）を実施例3及び比較例3のアエロジル200の代わりに添加したものを作ったが、試験1及び試験2では差異が生じなかった。これはどちらも試験1、試験2ともに0点であったためである。ただし、試験1をそのまま延長して3ヶ月後に観察したところ、比較例6には油分が見られたものが5本生じたものの、実施例6は一本もなかった。この3ヶ月後のペンの筆記試験結果は、実施例6の不良は0、比較例6は2本不良であった。

【0031】また同様に、基油としてポリブテン、流動パラフィン、スピンドル油、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイルを、増粘剤としてアエロジルR-972、R-974D、R-976D、RY-200、#200、380、300、100、OX50、TITANIUM DIOXIDE P25、ALUMINIUM OXIDE（日本アエロジル＝商品名）BENTON 27、34、EW（ウィルバエリス社商品名）、合成スメクタイトSAN、SAF、SWN（コープケミカル社商品名）などを、添加剤としてフッ素系、シリコン系ほかポリオキシエチレン誘導体、グリセリン・ポリグリセリン誘導体、ソルビタン誘導体、燐酸エステルなどの界面活性剤、シランカップリング剤、アルミ系カップリング剤、チタン系カップリング剤を任意に組み合わせた試験でも本出願の実施例と同様の傾向を示した。

【0032】

【発明の効果】以上のように本発明の水性ボールペン用インキ追従体は、エマルジョンやサスペンションを多用したり、界面活性剤が多量に入ったインキとも干渉せず、インキおよびインキ追従体とも初期性能を良好に保つことが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のインキ追従体を用いる水性ボールペン

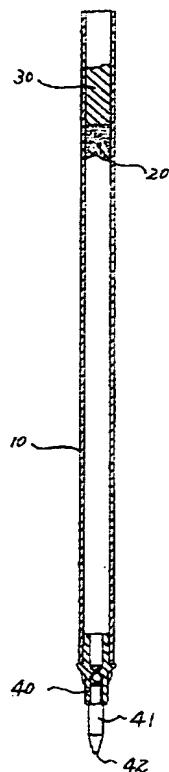
のリフィールホルダーの一例を示す断面図である。

【符号の説明】

10 インキ収容管  
20 インキ

30 インキ追従体  
40 ペン先部とインキ収容管の継ぎ手  
41 ペン先部 (ボールペンチップホルダー)  
42 ボール

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 杉山 美紀  
神奈川県横浜市神奈川区入江二丁目5番12  
号 三菱鉛筆株式会社横浜事業所内

(72)発明者 白石 克彦  
神奈川県横浜市神奈川区入江二丁目5番12  
号 三菱鉛筆株式会社横浜事業所内